第 31 卷　第 3 期
2017 年 3 月

材料研究学报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 31 No. 3
Mar. 2017

化学气相沉积 ZrB_2 涂层的微观形貌及晶粒择优生长

张　军　张　磊　李国栋　熊　翔

(中南大学 粉末冶金国家重点实验室 长沙 410083)

摘 要 以 $ZrCl_4$-BCl_3-H_2-Ar 作为化学气相沉积反应体系，在不同温度下化学气相沉积 ZrB_2 涂层，用 X 射线衍射和扫描电子显微镜(SEM)表征了涂层的微观形貌和晶粒择优生长。结果表明：在石墨基体表面 ZrB_2 涂层的形核模式为岛状生长，小岛不断生成和合并以及晶粒的生长使靠近石墨基体表面的涂层含有大量孔洞，并形成细晶区。在 1300~1600℃沉积的初期，ZrB_2 涂层中一次晶粒融合为二次晶粒，表现为<111>方向的择优生长。随着沉积的进行 ZrB_2 涂层的形貌从二次晶粒生长为板块状晶粒，板块状晶粒进一步生长向金字塔形貌转变，涂层内部生长为致密柱状晶，晶粒的择优取向从<111>向<100>转变；当金字塔形貌的晶粒棱边发生钝化时涂层内部的晶粒向等轴晶转变，晶粒的择优取向由<100>方向转变为<101>方向。

关键词 材料表面与界面，ZrB_2 涂层，化学气相沉积，微观形貌，取向

中图分类号 TQ050.4　　**文章编号** 1005-3093(2017)03-0168-07

Micro-morphology and Preferential Growth of ZrB_2 Coating Prepared by Chemical Vapor Deposition

ZHANG Jun, ZHANG Lei, LI Guodong, XIONG Xiang

(State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China)

Correspondent: LI Guodong, Tel: 13087317973, E-mail: lgd63@163.com

Supported by National Program on Key Basic Research Project of China (No. 2011CB605805)

Manuscript received 2016-04-29, in revised form 2016-10-11

ABSTRACT ZrB_2 coating was deposited on graphite by chemical vapor deposition with $ZrCl_4$-BCl_3-H_2-Ar as reaction ingredient at different temperatures, which then was characterized by means of X-ray diffractometer and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the formation of ZrB_2 coating on graphite follows a mode of nucleation of ZrB_2 first, which grow as islets and then further grow and merger each other forming a complete film. The growing and merging of islets resulted in that a large number of holes existed in the coating side near the boundary ZrB_2 coating / graphite substrate, and thereby formed the fine grain zone there. In the initial deposition stage at 1300℃ to 1600℃, the primary grains of ZrB_2 coalesced to become secondary grains with preferential orientation <111>. As the deposition processed, the secondary grains changed to the plate-shaped grains. The plate-shaped grains transformed into the pyramid shaped ones with further growing, and the inner part of the coating turned to be dense columnar grains. Meanwhile the preferred orientation of the grains changed from <111> to <100>. When the edge of the pyramid shaped crystal grains passivated, the grains inside the coating transformed to equiaxed ones and correspondingly their preferred orientation changed from <100> to <101>.

KEY WORDS surface and interface in the materials, ZrB_2 coating, chemical vapor deposition, micro morphology, orientation

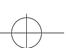
资助项目 国家重点基础研究发展计划(2011CB605805)

收稿日期 2016-04-29 **定稿日期** 2016-10-11

作者简介 张军，男，1991 年生，硕士生

通讯作者 李国栋，教授，lgd63@163.com，研究方向为MOCVD技术与功能涂层材料，特种陶瓷与陶瓷基复合材料

DOI 10.11901/1005.3093.2016.237



二硼化锆具有高熔点、高硬度、高热导率和电导率、良好的耐腐蚀性能和抗氧化能力以及优异的高温力学性能，得到了广泛的应用[1-4]。二硼化锆具有优异的抗烧蚀性能，其氧化产物能保护基体材料。二硼化锆作为优异超高温热防护涂层材料，可应用于航天火箭的发动机部件、太空往返飞行器和高超音速运载工具的防热系统[5,6]。

ZrB_2涂层的制备方法，主要有刷涂法[7]、包埋法[8-10]、等离子喷涂法[11-12]以及磁控溅射法[13]。与以上方法相比，CVD方法易于调控涂层的结构，便于生产应用。Deng Juanli研究了反应体系Zr-B-H-Cl在900~1450 K温度范围内化学气相沉积的热力学和动力学过程[14]; A.Wang研究了在1323~1473 K范围ZrB_2涂层的表面形貌和沉积过程[15]。以上研究表明，用CVD方法制备ZrB_2涂层，生长条件对涂层的表面形貌和择优生长有极大的影响，其中沉积温度是影响CVD过程中形核与生长的重要参数。本文研究在1300~1600℃范围不同温度下沉积ZrB_2涂层的微观形貌和晶粒的择优生长。

1 实验方法

实验所用的沉积基底为30 mm×20 mm×5 mm的石墨片，密度为1.75 g/cm^3，用800目水磨砂纸打磨后用酒精清洗，烘干后备用。气相沉积反应体系$ZrCl_4$-BCl_3-H_2-Ar的总反应为

$$ZrCl_4(s)+2BCl_3(g)+3H_2(g)=ZrB_2+6HCl(g) \quad (1)$$

其中Ar为稀释气体，H_2为还原气体。BCl_3为硼源，气化温度为12.5℃，因环境温度的较大影响其蒸气压与温度的关系为[16]

$$\lg P_{BCl_3}=6.188-756.89/(T+214)$$

$$(P\text{: mmHg; } T\text{: °C}) \quad (2)$$

为了排除环境温度变化的影响，对BCl_3原料罐进行水浴加热以保持恒温，加热温度为40℃；$ZrCl_4$为锆源(质量分数99.9%)，为淡黄色固体粉末。使用自动送粉装置将其送入反应区内，调控$ZrCl_4$粉末的流速以维持粉末的均匀性[17]。实验工艺参数列于表1。

使用精确度为0.1 mg的Adventure™电子天平称量样品的质量，用D/max2550VB+18 kW型转靶X射线衍射仪(XRD)分析涂层的择优取向及物相；用NONA-SEM230型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察涂层的形貌。

2 实验结果

2.1 X射线衍射分析

图1给出了在不同温度沉积的ZrB_2涂层的XRD谱。XRD分析结果表明，在不同温度沉积的涂层主要为ZrB_2相，且ZrB_2峰形尖锐，说明涂层结晶度好。沉积温度为1300℃和1400℃的涂层，在其图谱中出现了强度极低的石墨峰。随着沉积温度的提高，石墨峰消失。石墨峰主要来自于基底的影响。随着沉积温度的提高涂层的厚度增加，X射线不能穿透涂层到达基底，石墨峰随之消失。

随着沉积温度的提高涂层厚度增加，特别是不同晶面的峰值强度比发生了变化。沉积温度为

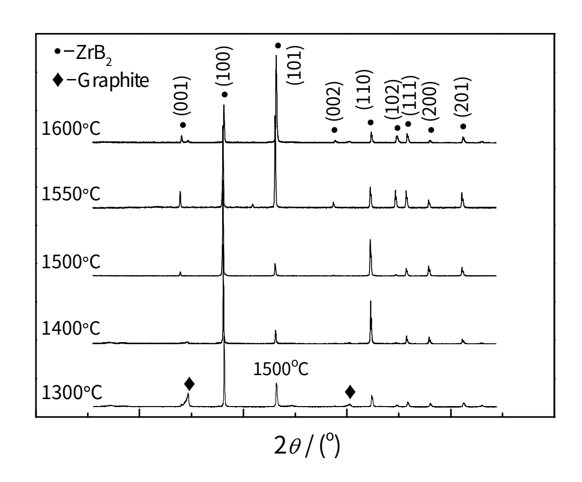


图1 沉积温度不同的涂层的XRD图谱

Fig.1 XRD pattern of coating deposited at different temperatures

表1 化学气相沉积ZrB_2涂层工艺参数

Table1 Process parameters for CVD-ZrB_2 coating

Deposition rate/℃	Deposition pressure/Pa	Deposition time/h	Transfer rate/ g·min^{-1}	Volume flow rate/ ml·min^{-1}			The ratio of B/Zr
			$ZrCl_4$	BCl_3	H_2	Ar	
1300	5.0×10^3	2	0.9	200	600	400	2.312
1400	5.0×10^3	2	0.9	200	600	400	2.312
1500	5.0×10^3	2	0.9	200	600	400	2.312
1550	5.0×10^3	2	0.9	200	600	400	2.312
1600	5.0×10^3	2	0.9	200	600	400	2.312

1300℃时(100)面峰值强度最高,(101)、(110)则较低;沉积温度为1400~1500℃时(100)面峰值强度最高,(110)面次之;沉积温度为1500~1600℃时(100)、(110)面峰值强度呈现下降趋势,(101)面则相对升高。总之,沉积温度由1300℃提高到1600℃,最高峰值强度由(100)面转变为(101)面。不同晶面峰强变化表明,ZrB_2涂层中的晶粒择优取向是变化的。这种变化,可用织构系数(TC)表征。应用Harris公式[18]计算出(100)、(110)、(111)晶面的织构系数与沉积温度的关系,如图2所示。

从图2可见,沉积温度为1300℃的涂层其晶粒的织构系数以<100>最大,<110>、<101>方向相对较低;随着沉积温度提高到1400℃,<110>方向织构系数增大,<101>方向则下降。沉积温度进一步升高到1500℃,<100>、<110>方向织构系数呈现下降趋势,<101>方向织构系数下降到最低;沉积温度为1500~1600℃,<101>方向织构系数则急剧升高,<110>方向迅速降低,<100>方向则先缓慢后迅速下降。总之,在不同温度沉积的涂层其晶粒都有较明显的择优取向,且随着温度的提高择优取向发生变化,沉积温度为1500℃的涂层,其择优取向的变化更明显,<110>、<100>方向开始下降,而<101>方向则开始迅速上升。

2.2 涂层的表面形貌

图3给出了在不同温度沉积的涂层的表面形貌。其中图3f为图3e中标记A处放大后的情形。从图3a中可知,沉积温度较低如1300℃的涂层,其表面主要由圆球状一次颗粒组成,且一次颗粒间相互连接、融合形成较大的二次颗粒,二次颗粒未呈现出明显的晶体学特征;在整体上,涂层中有大量的孔洞,如图3a中圆形标记处。随着沉积温度提高到1400℃时,涂层中的颗粒进一步长大为板块状晶粒,

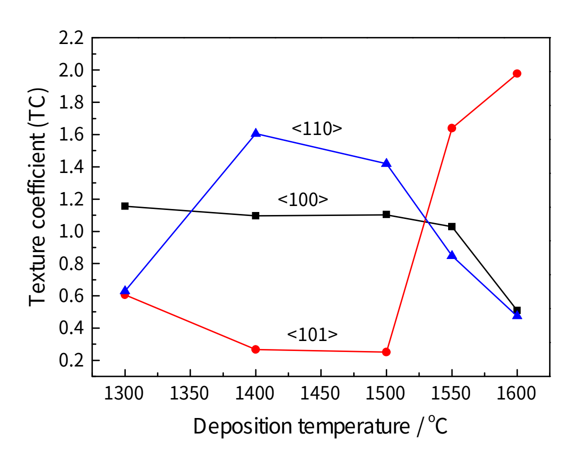


图2 ZrB_2织构系数与沉积温度的关系

Fig.2 ZrB_2 texture coefficients as function of deposition temperatures

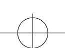
晶粒间相互融合,棱角发育不完整,呈现出较为明显的织构特征,如图3b中方形标记处;在涂层中仍有大量的孔洞,如图3b中圆形标记处。沉积温度进一步提高则板块状晶粒融合加剧,晶粒持续生长,出现金字塔形貌颗粒,但是金字塔形颗粒发育不完整,如图3c中三角形标记处;涂层表面孔洞开始减少。沉积温度为1550℃时完整的金字塔形貌晶粒和板块状晶粒相互堆积,紧密融合;其中金字塔形晶粒进一步生长,部分棱边发生钝化,棱边夹角大于90°,如图3d中椭圆形标记处。沉积温度为1600℃时金字塔形晶粒进一步长大,单个晶粒棱边夹角明显大于90°,如图3f所示;由图3e、图3f可见,大晶粒上融合了大量的小颗粒物。在1600℃反应完成后降温较快,残余反应气体未及时排除,在较低温度下在涂层表面大量形核过程中产生了这种颗粒物。

结合图1和图3可知,沉积温度为1300℃的涂层表面形成的晶核通过奥斯瓦尔多吞并形成较大的二次颗粒,其择优生长方向以<100>为主,<101>、<110>则生长较慢。随着沉积温度的提高(1400℃),二次颗粒进一步生长成为不规则的板块状晶粒,择优取向以<100>为主,<110>方向次之。随着板块晶粒逐渐发育完整并进一步向金字塔形貌转变,择优取向以<100>为主,<110>方向相对降低。沉积温度进一步提高则金字塔形晶粒棱边发生钝化,<101>择优取向显著增加。

2.3 涂层的断面形貌

图4给出了沉积温度不同的涂层的断面形貌。由图4可知,随着沉积温度的提高涂层中孔洞逐渐减少至消失,如图4a、b、c圆形标记处。沉积温度较低(1300℃)的涂层其内部颗粒相互融合,但是融合程度较差。在其自然断面仍可见明显的小晶粒形貌,在涂层内部可观察到明显的织构特征,如图4a中长方形标记处。当沉积温度为1400℃时,颗粒的融合较好,断面晶粒形貌已不如1300℃时明显,孔洞数量已明显减少。当沉积温度提高到1500℃时,涂层中只有极少量很小的孔洞,涂层呈现出明显的上(A)下(B)两层区域,如图4c中标记处。其中上层(A)为致密的柱状晶区,但柱状晶形貌不明显;下层(B)为颗粒状细晶区,含有大量的孔洞,且越靠近上层柱状晶区颗粒越大,越靠近基体颗粒越细小。随着温度的提高涂层下层(B)没有明显的变化,随着沉积温度的继续提高(1550℃),在上层(A)可看到明显的柱状晶特征,如图4d中所示。沉积温度进一步提高则柱状晶粒长大且具有等轴晶特征,如图4e所示。

结合图3和图4,沉积温度为1300℃的涂层表面



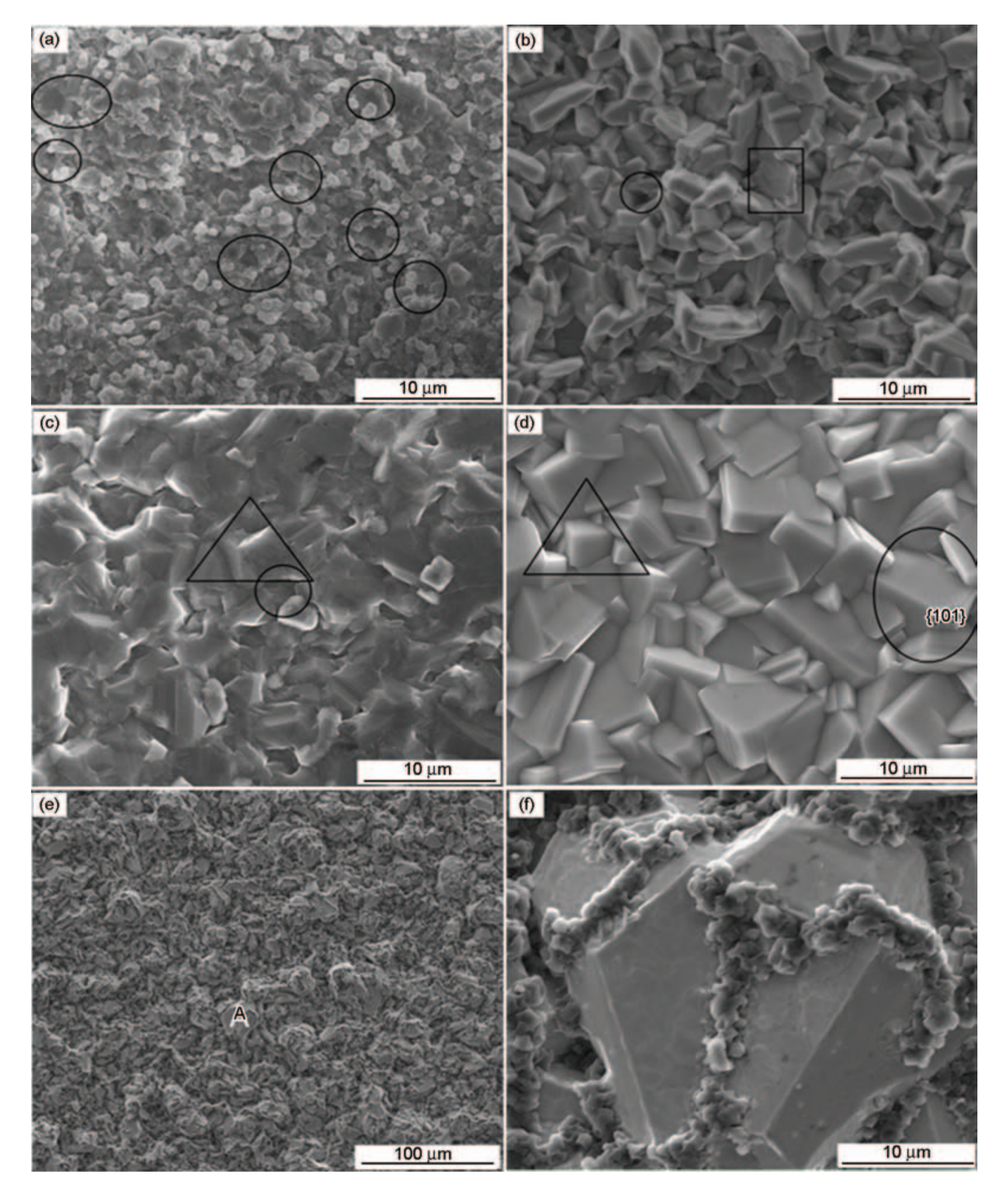


图3 不同沉积温度的涂层的表面形貌

Fig.3 Surface morphologies of coatings prepared at different temperature (a) 1300℃; (b) 1400℃; (c) 1500℃; (d) 1550℃; (f) 1600℃; (e) 1600℃

大量形核，同时发生奥斯瓦尔多吞并过程形成二次晶粒，涂层内部晶粒生长并具有织构特征，其表面和内部都有大量的孔洞。沉积温度为1400℃时形核过程已经不明显，涂层主要以晶粒的长大为主。随着沉积温度提高到1500℃晶粒间的融合过程加剧，孔洞大量消失，晶粒生长开始形成柱状晶组织，晶粒边界致密性很好。沉积温度提高到1550℃时在晶粒表面呈现出很明显的晶体学特征，沉积温度进一步提高则柱状晶向等轴晶转变。

3 讨论

涂层的生长条件对其微观结构和择优取向有很大的影响。在CVD过程中生长条件主要有沉积温度、前驱体比例、沉积压力等，其中沉积温度对涂层的形核过程和生长过程影响较大。如图5所示，沉积温度较低时基体表面上的吸附、反应、迁移等过程的速率较低，沉积过程主要由表面过程控制。在其他条件不变的情况下，沉积温度较低(1300℃)时临界形核自由能较低，形成核心数目增加。沉积温度提高则形成临界核心的尺寸增大，形核的临界自由能势垒升高；同时，表面过程的速率增加，吸附及脱附过程更加明显，沉积过程由气体分子扩散过程控制，化学反应速率加快使涂层表面反应体系过饱和度降低，成核困难，形核速率下降。随着沉积温度的

提高，气相原子沉积、表面扩散及涂层内的扩散过程速率增加，晶粒之间的聚集和融合加剧，涂层的形成机制转变为以晶粒生长为主。

根据微滴成核理论，在涂层形成过程中的形核

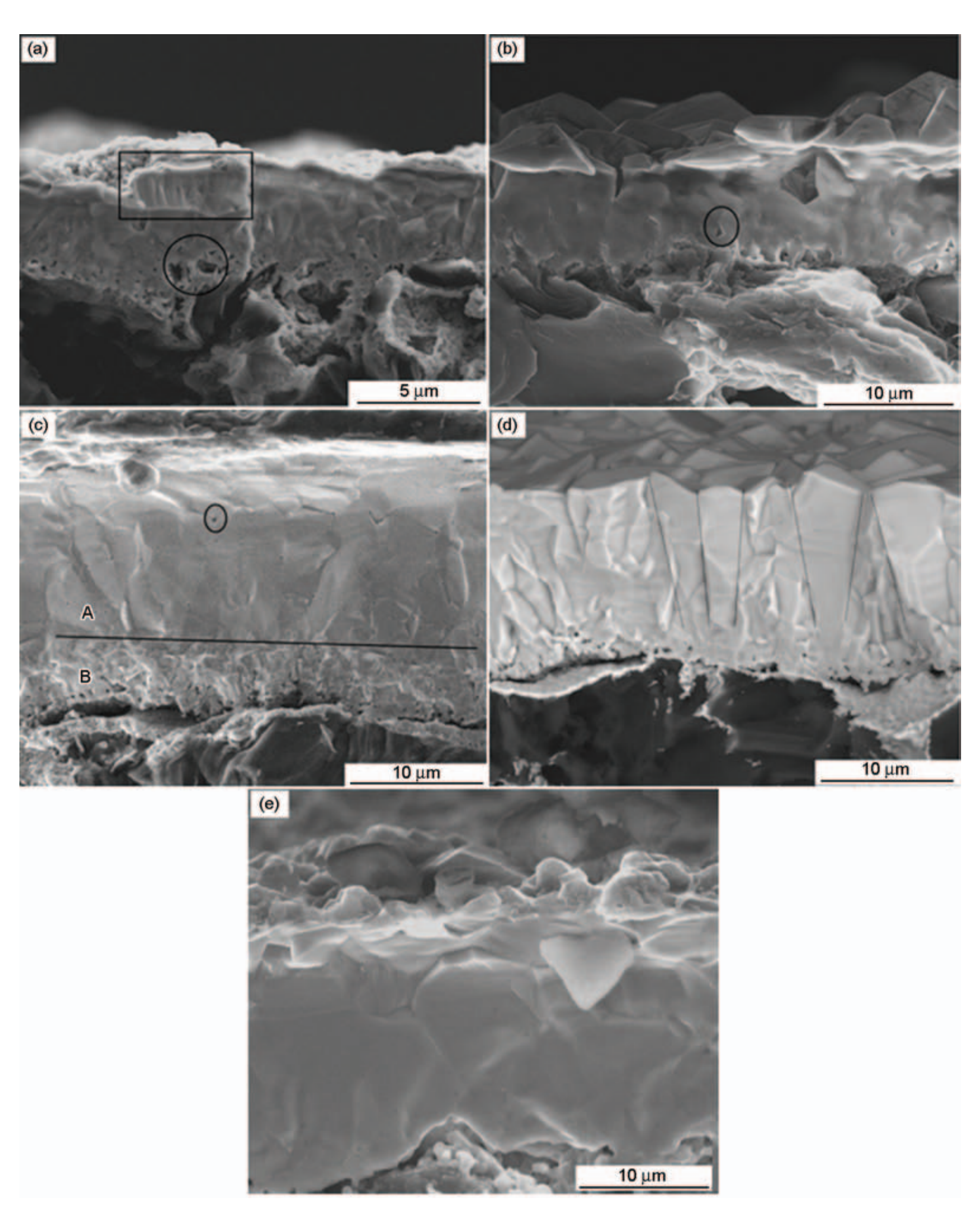


图4 不同沉积温度涂层的断面形貌

Fig.4 Fracture surface morphologies of coatings prepared at different temperature (a) 1300℃; (b) 1400℃; (c) 1500℃; (d) 1550℃; (f) 1600℃

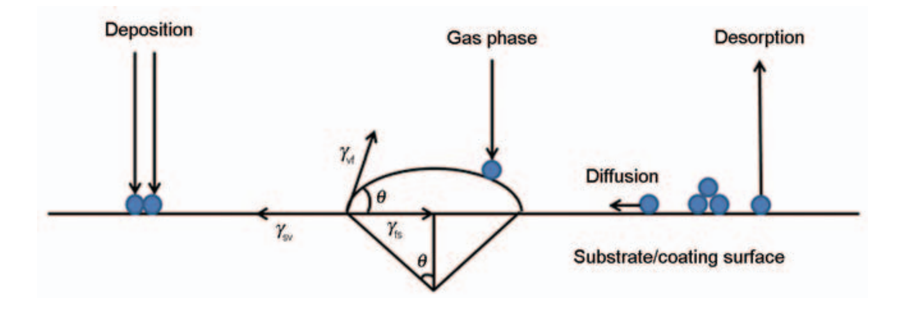


图5 气相沉积的形核示意图

Fig.5 Nucleating diagram of vapor deposition

阶段，核心形状的稳定性要求各个界面能之间的关系式[19]为

$$\gamma_{sv} = \gamma_{fs} + \gamma_{vf}\cos\theta \tag{3}$$

涂层的生长模式取决于涂层与基体的润湿角θ。由于ZrB_2与石墨基体的浸润性差，θ的数值较大，即θ>0，则

$$\gamma_{sv} < \gamma_{fs} + \gamma_{vf} \tag{4}$$

根据以上的条件，ZrB_2涂层的形核机制为岛状生长模式。在ZrB_2涂层沉积的最初阶段，在基体表面上岛状生长的晶核不断接收新的沉积原子并与其他小岛合并形成较大的晶粒。在小岛合并和晶粒生长同时，空出来的基体表面不断形成新的岛。这种小岛不断形成和合并以及晶粒的生长导致孔洞的出现，在涂层靠近基体的部位形成含有大量孔洞的细晶区，如图4c所示。随着沉积的进行涂层的厚度不断增加，越来越多的晶粒不断被附近的晶粒所掩盖。那些具有最快生长方向的晶粒优先持续生长，表现出晶粒生长的择优取向性。

已有研究[20, 21]表明，涂层中晶粒的择优取向与晶体形貌的关系，如表2所示，其中α为不同方向上生长速率的比值。

由表2可知，涂层中的晶粒生长先形成立方体，进而生长形成八面体。结合图1、图3和图4，沉积温度为1300~1500℃时，从ZrB_2涂层表层向涂层内部，发生以下转变：在涂层表面形核过程始终存在，新的晶核具有随机取向性，但是较小的晶核被生长较快的晶粒吞并，或与其他小晶粒融合，对应图3a。以上过程中晶粒的吞并具有一定的取向性(<111>)，小晶粒融合的取向性则是随机的。这种晶粒的吞并使生长较快的晶粒先长大为立方体形态，<111>方向晶面择优生长，图3b中板块状晶粒则为生长不完全的立方体形态晶粒。具有立方体形态的晶粒持续长大，向八面体晶粒形态转变，对应图3c、d中金字塔形晶粒形貌。在这种生长过程中<110>方向晶面择优生长，当涂层内部晶粒转变为八面体形态时以(100)晶面峰值最高。同时，在1300~1500℃随着沉积温度的提高形核速率降低，原子的扩散速率上升，晶粒以生长为主。在立方体形态向八面体形态转变的过程中，涂层中晶粒以<100>方向择优生长，<110>方向的生长受到抑制。在1500~1600℃八面体晶粒棱边发生钝化，部分棱边夹角大于90°。棱边的钝化表明，晶粒开始在<101>方向择优生长，<100>的生长受到抑制，晶粒形态进一步向十二面体晶体形态生长。

表2 α值与晶体形貌及生长方向的关系

Table 2 Relationship between α value, grain morphology and preferential growth direction

α	Crystal	Fastest growth direction
1.0	Cubic	<111>
1.5	Cubic-octahedron	<110>
3.0	Octahedron	<100>
	Ball-shaped particle	Randomly direction

根据Machlin[22]关于薄膜织构的研究理论，在沉积的初期阶段具有最小表面能的晶面驱动着晶粒的生长过程，在ZrB_2涂层沉积过程中表现为以<111>方向择优生长。晶粒的长大过程以及与衬底的不匹配性等因素，使涂层内部不可避免地产生内应力。同时，内应力随着涂层厚度的增加而持续增大，内应力部分释放使晶粒内部产生亚孪晶、堆垛层错等缺陷，在晶界处提供新的形核点。当涂层中内应力的释放大于晶面表面能的增加时，内应力的各向异性促使晶粒沿较低应变能的晶面生长。在ZrB_2的沉积过程中，晶粒生长的择优取向由<111>变化为<100>，对应晶粒的形貌由板块状转变为金字塔形；晶粒生长的择优取向由<100>变化为<101>，对应金字塔形貌晶粒的棱边的钝化。

4 结论

(1) ZrB_2涂层的形成，在石墨基体表面的形核是岛状生长模式。小岛的不断生成、合并以及晶粒的生长，使靠近基体表面的涂层含有大量孔洞并形成细晶区。

(2) 在沉积温度为1300~1600℃时，在沉积的初期阶段，在ZrB_2涂层中一次晶粒融合为二次晶粒，沉积过程表现为以<111>方向择优生长。随着沉积的进行ZrB_2涂层形貌从二次晶粒生长为板块状晶粒。板块状晶粒进一步生长并向金字塔形貌转变，涂层内部生长为致密柱状晶，晶粒的择优取向从<111>向<100>转变；当金字塔形貌的晶粒棱边发生钝化时涂层内部晶粒向等轴晶转变，晶粒的择优取向由<100>方向转变为<101>方向。

参 考 文 献

[1] S. H. Jung, H.C. Oh, J. H. Kim, et al. Pretreatment of zirconium diboride powder to improve densification[J]. J. Alloys Compd., 2013, 548(1): 173

[2] Opeka M M, Talmy I G, Zaykoski J A, et al. Oxidation-based materials selection for 2000℃+hypersonic aero surfaces: theoretical considerations and historical experience[J]. Mater Sci., 2004, 39(19): 5887

[3] Fahrenholtz W G, Hilmas G E, Refractory diborides of zirconium and hafnium[J]. Am Ceram Soc., 2007, 90(5): 1347

[4] Parthasarathy T A, Rapp R A, Opeka M, et al. A model for the oxidation of ZrB_2, HfB_2 and TiB_2[J]. Acta Mater., 2007, 55(17): 5999

[5] C. Q. Liu, K. Z. Lin, H. J. Li, et al. In situ synthesis mechanism of ZrB_2-ZrC-C composites[J], Ceram. Int, 2014, 40(40): 10297

[6] X. Ren, H. J. Li, Y. H. Chu, et al., Preparation of oxidation protective ZrB_2-SiC coating by in-situ reaction method on SiC-coated carbon/carbon composites[J]. Surf. Coat. Technol, 2014, 247(5): 61

[7] Zhao D, Zhang C R, Zhang Y D, et al., Reactive preparation and properties of ZrB_2 coating [J]. J. Inorg Mater, 2011, 26(9): 903
(赵 丹, 张长瑞, 张玉娣等, 反应法制备硼化锆耐超高温涂层. 无机材料学报[J], 2011, 26(9): 903)

[8] H J Zhou, G Le, W Zhen, et al. ZrB_2-SiC Oxidation Protective Coating on C/C Composites Prepared by Vapor Silicon Infiltration Process[J]. Am Ceram Soc, 2010, 93(4): 915

[9] X Zou, Q G Fu, L Liu,et al. ZrB2-SiC coating to protect carbon/carbon composites against ablation[J]. Surf. Coat. Technol, 2013, 226 (14): 17

[10] X Yang , W Li, S Wang,et al., ZrB2 coating for the oxidation protection of carbon fiber reinforced silicon carbide matrix composites[J]. Vacuum, 2013, 96(10): 63

[11] Rupa P K P, Sharma P, Mohanty R M, et al. Microstructure and phase composition of composite coatings formed by plasma spraying of ZrO_2 and B_4C powders[J]. J. Therm. Spray. Technol, 2010, 19(4): 816

[12] X Y Yao, H J Li, Y L Zhang,et al., Ablation behavior of ZrB_2-based coating prepared by supersonic plasma spraying for SiC-Coated C/C composites under oxyacetylene[J]. J. Therm. Spay . Technol, 2013, 22(4): 531

[13] D J Li, M X Wang, J J Zhang, Structural and mechanical responses of (Zr, Al)N/ZrB_2 superlattice coatings to elevated-temperature annealing [J]. Mater. Sci. Eng, 2006, 423(1): 116

[14] J L Deng, L F Cheng, G P Zheng, et al. Thermodynamic study on co-deposition of ZrB_2-SiC from $ZrCl_4$-BCl_3-CH_3SiCl_3-H_2-Ar system. Thin Solid Films, 2012, 520(23): 7030

[15] A Wang, G Male . Experimental system investigation of the Zr-B-Cl-H CVD[J]. J. Eur Ceram. Soc, 1993, 11(3): 241

[16] Chen Q Y, Liu S J, Physical Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2012
(陈启元, 刘士军. 物理化学[M]. 北京：科学出版社，2012)

[17] Li G D, Xiong X, Liu G, et al. Adjustable uniform powder feeder [P]. CHINA, 201010538190, 2010
(李国栋, 熊 翔, 刘 岗等. 均匀可调送粉装置[P]. 中国, 201010538190, 2010)

[18] R. Y. Korotkov, P. Ricol, A. J. E. Farran. Preferred orientations in polycrystalline SnO_2 films grown by atmospheric pressure chemical vapor deposition[J]. Thin Solid Films, 2006, 502(1): 79

[19] Chen Q Y, Liu Z J. Physical Chemistry [M]. Beijing, Science Press, 2012)
(陈启元, 刘士军. 物理化学[M]. 北京：科学出版社，2012)

[20] K. L. Bjorklund, J. Lu, P. Heszler, et al., Kinetics, thermodynamics and microstructure of tungsten rods grown by thermal laser CVD [J]. Thin Solid Films, 2002, 416(1): 41

[21] P. Smereka, X. Q. Li, G. Russo, et al, Simulation of faceted film growth in three dimensions: Microstructure, morphology and texture[J]. Acta Mater, 2005, 53(4): 1191

[22] E. S Machlin., Materials science in microelectronics[M]. New York: Giro Press, 1995

(责任编辑:黄 青)

